. 63-95450, Apr. 26, 1988, BILVER HALIDE PHOTOGRAPHIC SENSITIVE MATERIAL AVING IMPROVED <u>LIGHTFASTNESS</u> OF <u>DYE</u> IMAGE; CHUICHI SUGITA, et al., GOBC 1*33; GOBC 7*26

-5-95450

L3: 3 of 14

GSTRACT:

AURPOSE: To improve lightfastness of magenta dye image, without generating auxiliary absorption due to a formed magenta dye by incorporating at least one of a specific magenta coupler and at least one of a specific compd. to be titled material.

CONSTITUTION: The titled material comprises at least one of the magenta coupler shown by formula I and at least one of the compd. shown by formula

.3-95450

L3: 3 of 14

It is a nonmetal atomic group necessary for forming a althogen contg. heterocyclic ring, X is hydrogen atom or a group capable of cleasing by reacting with an oxidant of a color developing agent, R is ydrogen atom or a substituent. In formula II, R.sub.1 is alkyl, cycloalkyl, alkenyl group, etc., R.sub.2 is a group capable of substituting to a enzene ring, (m) is an integer of O.approx.4, R.sub.3 is -COR.sub.5, COOR.sub.6 or -SO.sub.2R.sub.7, R.sub.5.approx.R.sub.7 are each alkyl or ayl group, etc., R.sub.4 is hydrogen atom or the same meaning to that of coub.1. Thus, the lightfastness of the magenta dye image is improved.

母 公 開 特 許 公 報 (A) 昭63-95450

@Int_Cl.4

識別記号

庁内整理番号

母公開 昭和63年(1988)4月26日

G 03 C

7915-2H

零査請求 未請求 発明の数 1 (全19頁)

図発明の名称 色素画像の光堅牢性が改良されたハロゲン化銀写真感光が料

> ②特 顧 昭61-241747

田田 顧 昭61(1986)10月11日

砂発 明 者 杉田 佐 一 母 明 者 吉 本 直置 の発明者 冶 島田 7-砂発 明 者 金 子 伊発 明 者 JH ①出 夏 コニカ株式会社 ②代 理 人 弁理士 市之瀬 宮夫

東京都日野市さくら町1番地 小西六写真工業株式会社内 東京都日野市さくら町1番地 小西六写真工業株式会社内 東京都日野市さくら町1番地 小西六写真工業株式会社内 東京都日野市さくら町1番地 小西六写真工業株式会社内 東京都日野市さくら町1番地 小西六写真工業株式会社内 東京都新宿区西新宿1丁目26番2号

1. 発明の名称

色素画像の光気率性が改良されたハロゲン化 租写真感光材料

2. 特許請求の範囲

下記一般式【M-I】で表わされるマゼンタカ プラーの少なくとも1つおよび下記一般式〔Ⅰ〕 で表わされる化合物の少なくとも1つを含有する ことを特徴とするハロゲン化粧写真感光材料。

- 股式 [M - I]

〔式中、乙は含蘊素複素環を形成するに必須な 非金属原子師を表わし、 禁てにより形成される団 は国境基を有してもよい。

Xは水素原子または雅色異像主要の酸化体との 反応により難反しうる基を表わす。

またRは水素原子または置換基を表わす。)

一股式 [I]

〔式中、R: はアルキル基、シクロアルキル基、 アルケニル基、アリール基、複素環基、アシル基、 有情**炭化水素基、アルキルスルホニル基又はアリ** ールスルホニル基を表わし、R2 はペンゼン頭に 置換可能な基を表わす。 🛭 は 🛭 ~ 4 の 硫数を 表わ す。8 が2以上のとき、R2 は同一であっても具 なってもよく、R2 周志で属を形成してもよく、 R₂ と-OR: とで理を形成してもよい。R₃ は - CORs 、- COORs 、又は-SO2 R7 を 表わし、Rs 、Rs 、Rr はそれぞれアルキル基、

はそれぞれ水豊原子、アルキル苺、アリール以を

表わす)を表わす。R。は水素原子またはR1と 周様の基を表わす。]

3、 [発明の詳細な説明]

[産業上の利用分野]

本発明は形成される色素面色が熱や光に対して 安定で、しかもステインの発生が防止されたハロ ゲン化銀写真感光材料に減する。

[発明の背景]

ハロゲン化価写真感光材料より得られる色素画量は、長時間光に唱されても、高温、高速下に保存されても支殖色しないことが望まれ、また、ハロゲン化級写真感光材料の未発色感が光や最熱で食変(以下、Y-ステインと称する)しないものが望まれている。

マゼンタ色素画像形成用のカアラーとしては例えばピラゾロン、ピラゾロペンズイミダゾール、ピラゾロトリアゾールまたはインダゾロン系カプラーが知られている。

しかしながら、マゼンタカプラーの場合、未発 色部の湿無によるYースティン、色素画像部の光

47,612月に記載されているピラゾロペンズイミダ

ゾール意、米国符許 3,770,447号に記載のインダ ゾロン類、また周 3,725,067号、英国特許 1,252 ,418号、同 1,334,515号に記載の1H-ピラゾロ [5.1-c]-1.2.4-トリアゾール型カ プラー、特別的 59-171956号、リサーチ・ディス クロージャーNo.24,531に記載の1Hーピラゾロ [1.5-b]-1.2.4-トリアゾール型カ プラー、リサーチディスクロージャーN 0.24.626 に記載の1H-ピラゾロ[1,5-c]-1,2, 3 - トリアゾール型カプラー、特殊的 59-162548 · 号、リサーチ・ディスクロージャーNo.24,531に 記載の1H-イミダゾ〔1.2-b〕-ピラゾー ル型カプラー、特別昭60-43659号、リサーチ・デ ィスクロージャーN 0.24,230記載の1H-ピラゾ ロ〔1,5-b〕ピラソール型カプラー、特別昭 80-33552号、リサーチ・ディスクロージャー N 0.24,220記載の1H-ピラゾロ〔1, 5 - d 〕 テトラゾール型カアラー等のマゼンタカプラーが 是寒されている。これらの内、1H-ピラゾロ

による祖色がイエローカプラーやシアンカプラーによる祖色がイエロをくしばしば国籍となっている。
マゼンタ色素を形成するために広く使用された気である。この1、2-ピラゾロー5ーオン類のマゼンタカプラーから形成される色素は550nm 付近の主吸収分に、430nm 付近の研吸収を有していることが大きな関係であり、これを解決するために優々の研究がなされてきた。

例えば米国特許 2.343.703号、英国特許第 1.0 59.994号等に記載されている1.2ーピラゾロー 5ーオン類の3位にアニリノ基を有するマゼンタ カプラーは上記割吸収が小さく、特にアリント用 カラー産業を得るために有用である。

しかし、上記マゼンタカプラーは、画像保存性、特に光に対する色素画像の堅牢性が著しく劣っており、未発色部のY-スティンが大きいという欠点を有している。

上記マゼンタカプラーの430mm 付近の副吸収を減少させるための別の手段として、英国特許 1.0

しかしながら、これらのカプラーから形成されるアゾメチン色素の光に対する氢平性は著しく低く、その上、前記色素は光により変色し易く、特にプリント系ハロゲン化型カラー写真感光材料の性能を著しく損なうものである。

また、特別昭 59-125732号には、1H-ピラゾ

また、特別的 61-72246号には、ピラゾロアゾール型マゼンタカプラーに、アミン系化合物を併用することにより、ピラゾロアゾール型マゼンタカプラーより得られるマゼンタ色素画像の光に対する現色を防止すると同時に、光に対する変色を防止する技術が示されている。

上記技術においては、確かにマゼンタ色素画像の光に対する変色を防止する効果は著しいものがあるが、光に対する磁色を防止する効果は未だ不

式中、乙は含窒素複素原を形成するに必要な非 金属原子群を養わし、数乙により形成される環は 登換基を有してもよい。

X は水素原子または発色現像主要の酸化体との 反応により離脱しうる基を表わす。

またRは水素原子または置換器を表わす。

一般式 [I]

式中、R1 はアルキル基、シクロアルキル基、フルケニル基、アリール基、複素図基、アシルル基、有様性化水素基、アルキルスルホニル基を表わし、R2 はペンゼン環に置換可能な基を表わす。 B は O ~ 4 の整数を表わす。 B が 2 以上のとき、R2 は関ーであっても異なってもよく、R2 図志で図を形成してもよい。R3 はR2 と - O R1 とで環を形成してもよい。R3 は

十分であり、より一番の改良が望まれている。

[発明の目的]

本発明の第1の目的は、形成されるマゼンタ色景の製吸収がなく、マゼンタ色素画像の光に対する整牢性が著しく改良されたハロゲン化量写真感光対料を提供することにある。

本発明の第2の目的は、光、湿熱に対して未発色部のYーステインの発生が防止されたハロゲン 化銀写真盤光材料を提供することにある。

[発明の構成]

本発明の上記目的は、ハロゲン化銀写真感光材料に下記一般式 [M-I]で表わされるマゼンタカプラーの少なくとも1つおよび下記一般式 [I]で表わされる化合物の少なくとも1つを含有せしめることによって達成される。

一股式[M-I]

 $-COR_5$ 、 $-COOR_6$ 、又は $-SO_2$ Rァ を 扱わし、R₅、R₆、R₇ はそれぞれアルキル基、

はそれぞれ水素原子、アルキル基、アリール基を表わす)を表わす。R + は水素原子またはR ・ と 同様の基を表わす。



【発明の具体的構成】 本発明に係る時配一数式 [M — []

~投式 [M-I]

で送りされるマゼンチカプラーに於いて、 乙は含 窒素復素 取を形成するに必要な非金異原子群を表 わし、数乙により形成される現は症機器を有して もよい。

X は水満原子又は発色現像主席の酸化体との反応により離脱しうる器を表わす。

又Rは水景原子又は夏後帯を表わす。

Rの表わす最後書としては特に制限はないが、 代表的には、アルキル、アリール、アニリノ、ア シルアミノ、スルホンアミド、アルキルチオ、ア リールチオ、アルケニル、シクロアルキル等の各 着が挙げられるが、この他にハロゲン原子及びシ クロアルケニル、アルキニル、ヘテロ環、スルホ ニル、スルフィニル、ホスホニル、アシル、カル パモイル、スルファモイル、シアノ、アルコキシ、

で云かされるアルキル番、アリール番が挙げられる。

Rで表わされるアルケニル高としては、炭素数2~32のもの、シクロアルキル著としては炭素数3~12、特に5~7のものが好ましく、アルケニル器は直鎖でも分岐でもよい。

Rで表わされるシクロアルケニル者としては、 炭素及3~12、特に5~7のものが好ましい。

スルフィニル書としてはアルキルスルフィニル 毎、アリールスルフィニル書等:

ホスホニル番としてはアルキルホスホニル番、 アルコキシホスホニル番、アリールオキシホスホ ニル番、アリールホスホニル番等;

アシル芸としてはアルキルカルポニル芸、アリールカルポニル芸等:

カルパモイル番としてはアルキルカルパモイル 塩、アリールカルパモイル番等;

スルファモイル着としてはアルキルスルファモ

アリールオキシ、ヘテロ環オキシ、シロキシ、アシルオキシ、カルパモイルオキシ、アミノ、アルキルアミノ、イミド、ウレイド、スルファモイルアミノ、アルコキシカルボニルアミノ、アリールオキシカルボニル、ヘテロ環チオの各部、アリールオキシカルボニル、ヘテロ環チオの各部、ならびにスピロ化合物機器、有機及化水流化合物機器等も挙げられる。

Rで表わされるアルキル番としては、炭素改1~32のものが好ましく、直鎖でも分岐でもよい。 Rで表わされるアリール番としては、フェニル 番が好ましい。

Rで表わされるアシルアミノ書としては、アルキルカルポニルアミノ番、アリールカルポニルアミノ番、アリールカルポニルアミノ番等が挙げられる。

Rで表わされるスルホンアミド書としては、アルキルスルホニルアミノ書、アリールスルホニルアミノ書、アリールスルホニルアミノ書等が挙げられる。

Rで表わされるアルキルチオ美、アリールチオ 毎におけるアルキル成分、アリール成分は上記R

イル番、アリールスルファモイル番等;

アシルオキシ番としてはアルキルカルポニルオ キシ番、アリールカルポニルオキシ番等;

カルパモイルオキシ番としてはアルキルカルパ モイルオキシ番、アリールカルパモイルオキシ番 等:

ウレイド芸としてはアルキルウレイド芸、アリ ールウレイド芸等;

スルファモイルアミノ書としてはアルキルスルファモイルアミノ書、アリールスルファモイルアミノ書、アリールスルファモイルアミノ書等:

へテロ環番としては5~7貝のものがほましく、 具体的には2~7リル番、2~チェニル番、2~ ピリミジニル番、2~ペンゾチアゾリル番等;

へテロ環オキシ番としでは5~7月のヘテロ環 も有するものが好ましく、例えば3,4,5,6 ーテトラヒドロピラニルー2ーオキシ番、1 ープ ェニルテトラゾールー5ーオキシ番等;

へテロ環チオ器としては、5~7 貝のヘテロ環 テオ番が好ましく、例えば2ーピリジルチオ番、 2 ーペンプナアゾリルナオ番、2,4ーソフェノキシー1,3,5ートリアゾールー6ーナオ番等; シロキシ番としてはトリノチルシロキシ番、トリエナルシロキシ番、3ノナルブチルシロキシ番

イミド帯としてはコハク酸イミド帯、3ーヘア タアシルコハク酸イミド帯、フクルイミド帯、グルクルイミド番等;

スピロ化合物残器としてはスピロ [3.3] ヘ プタンー1ーイル等;

有頭皮化水素化合物技器としてほピシクロ [2.2.1] ヘプタンー1ーイル、トリシクロ [3.3.1.1³¹⁷] デカンー1ーイル、7.7ージメチルーピンクロ [2.2.1] ヘプタンー1ーイル等が学げられる。

Xの表わす発色現像主張の酸化体との反応により程度しうる器としては、例えばハロゲン原子 (塩素原子、臭素原子、ファ素原子等)及びアルコキシ、アリールオキシ、ヘテロ環オキシ、アシルオキシ、スルホニルオキシ、アルコキシカルボ

一投式 [M-I] で表わされるものは更に具体的には例えば下記一投式 [M-II] ~ [M-II] により送わされる。

$$R = X H N N R$$

- 投式 [M - II]

一投式 [M-N]

一处式 [M-V]

- 经式 [M-N]

$$R : \bigvee_{N-N-N+1}^{X} R \cdot$$

ニルオキシ、アリールオキシカルボニル、アルキルオキザリルオキシ、アルコキシオキザリルオキシ、アルコキシオキザリルオキシ、アルキルチオ、アリールチオ、ヘテロ選チオ、アルキルオキシチオカルボニルチオ、アシルアミノ、スルホンアミド、N原子で結合した含理者へテロ環、アルキルオキシカルボニルアミノ、カルボキシル、

(R: は前記Rと同義であり、乙、は前記乙と同義であり、R: 及びR: は水素原子、アリール等、アルキル等又はヘテロ漢語を表わす。) 等の各番が挙げられるが、好ましくはヘロゲン原子、特に塩素原子である。

又乙又は乙」により形成される含金素従業項と しては、ピラゾール環、イミグゾール環、トリア ゾール環又はテトラゾール環帯が挙げられ、前記 環が有してもよい復後器としては前記Rについて

一般式[从一個]

前記一投式【MーI】~[MーVI]に於いてR。 ~R。及びXは前記R及びXと同題である。

又、一投式 [MーI] の中でも好ましいのは、 下記一投式 [MーVI] で表わされるものである。

一般式 [M-W]

$$R : \bigvee_{N = N}^{X} H$$

式中Ri,X及びZi は一投式 [Mーi] におけるR, X及びZと同意である。

育記一投式 [M − II] ~ [M − II] で扱わされるマゼンタカブラーの中で特に好ましいものは一 使式 [M − II] で扱わされるマゼンタカブラーで ある。

前記復業職上の遺換器R及びR, として最もほましいのは、下記一位式 [M - II] により扱わされるものである。

式中R。, R.。及びR., はそれぞれ實配Rと問題である。

又、肯記R。Rio及びRiiの中の2つ例えば
RioとRioは結合して数和又は不数和の職(例えばシノロアルカン、シノロアルケン、ヘテロ職)
を形成してもよく、更に該職にRiiが結合して有 構成化水素化合物残蓄を構成してもよい。

- 並式 [M - II] の中でも好ましいのは、

(i) R。~Riiの中の少なくとも2つがアルキル番の場合、(ii) R。~Riiの中の1つ例えばRiiが水景原子であって、也の2つR。とRiiが結合して根元炭素原子と共にシクロアルキルを形成する場合、である。

更に(i)の中でも好ましいのは、R。~Rii の中の2つがアルキル番であって、他の1つが水 . 素原子又はアルキル番の場合である。

又、一炷式 [M-1] における乙により形成さ

れる項及び一般式 [Mー理] におけるで、により 形成される項が有してもよい産機器、並びに一般 式 [MーⅡ] ~ [Mー刊] におけるR。~R。と しては下記一般式 [MーX] で表わされるものが 好ましい。

- 姓式 [M - X]

式中R! はアルキレン器を、R! はアルキル器、 シクロアルキル器又はアリール器を扱わす。

R! で示されるアルキレン基は好ましくは直復部分の炭素数が2以上、より好ましくは3ないし6であり、直復,分岐を関わない。

Rº で示されるシクロアルキル番としては5~ 6 貫のものが好ましい。

以下に本発明に係る化合物の代表的具体例を示す。

2

*-so,-С>-он

H,C, H OC.H.

7
$$C_{12}H_{35}O \longrightarrow SO_{2}NH \longrightarrow (CH_{2}), \qquad CH_{3}$$

$$N \longrightarrow N \longrightarrow CH_{3}$$

$$N \longrightarrow N \longrightarrow C \longrightarrow CH_{3}$$

$$CH_{3}$$

о—____осн.

H,C CH H N N CHCH,CH,SO,C,,H,,

H,C CH H N N CH,CH,SO, NHSO,C,H,,

H,C CH CH, CH, OCH,),SO,C,H,

0 (t)C,H, NNN NNN(CH.).SO.

2 1

1 4 H,C COOH
H N COCO, C.,H,

(t)C,H, (Cf, N), SO, C, H, 1

(t)C.H. C.L. H. N. N. N. (CH.):SO,C..H.,

(t)C,H, C1 H N N CHCH;CH;SO;C;.H;

(t)C.H. CL H N N CHCH.SO,C..H.,

(t)C,H, CH, N-N-1-C-CH, SO,C.,H,,

3 4

3 5

(t)C.H.
$$H$$
N N (CH.) SO: H
C.H.(t)

 C
C.H.(t)

 C
C.H.(t)

 C
C.H.(t)

5 3

(t)C.H. C. H. CH.CH.CH.CH.CH.CH.

以上の本見明に係るマゼンタカプラーの代表的 具体例の他に、本発明に係るマゼンタカプラーの 具体例としては特徴的 61-9791号明細器の第66 頁~ 122頁に記載されている化合物の中でNo.1 ~4.6.8~17.19~24.26~43. 45~59.61~ 104. 108~ 121. 123~ 162. 164~ 223で示されるマゼンタカプラーを 単げることができる。

> を下来ら 記記

タカプラーから得られるマゼンタ色素画像の光に 対する安定性が飛躍的に向上する事を見い出した のである。

以後、特に断わりのない限り本発明に係る前記一般式[I]で示される化合物は、本発明に係る。マゼンタ色素画像安定化剤と称する。

本発明に係るマゼンタカプラーと併せて用いられる本発明に係るマゼンタ色素画像安定化剤はマゼンタ色素画像の光による退色防止効果を有している。

一般式 [I]で表わされる化合物について説明 する。

一般式〔Ⅰ〕において、R: で表わされるアルキル基は炭素数1~24の直接または分岐鎖のアルキル番(例えばメチル基、エチル器、イソプロビル基、L ープチル路、2~エチルヘキシル路、ドデシル路、t ーオクチル路、ペンジル器等)が好ましい。

R: で表わされるシクロアルキル基は炭素数 5~24のシクロアルキル基(例えばシクロペンチ

育記一般式 [M-1]で表わされるマゼンタカプラー(以下、本発明のマゼンタカプラーという)はジャーナル・オブ・ザ・ケミカル・ソサイアティ(Journal of the Chemical Society)、パーキン(Perkin) I (1977)、2047~2052、米国特許 3,725,067号、特問昭59-99437号、周58-42045号、周59-162548号、周59-171956号、周60-33552号、周60-43659号、周60-172982号及び周60-190779号等を参考にして当業者ならば容易に合成することができる。

本発明のマゼンタカプラーは通常ハロゲン化銀 1 モル当り 1 × 1 0 ⁻³ モル〜 1 モル、好ましくは 1 × 1 0 ⁻⁴ モル〜 8 × 1 0 ⁻¹ モルの範囲で用いる ことができる。

また本発明のマゼンタカプラーは他の理解のマゼンタカプラーと併用することもできる。

本発明者等は、袋童検討の結果、本発明の一般式 [M-I]で要わされるマゼンタカプラーと共に、本発明の一般式 [I]で表わされる化合物の少なくとも一つを併用した場合、本発明のマゼン

ル基、シクロヘキシル基等)が好ましい。

R: で表わされるアルケニル基は炭素改3~ 24のアルケニル基(例えばアリル基、2.4~ ペンテジエニル基等)が好ましい。

Ri で表わされるアリール基としては例えばフェニル器、ナフチル器等が挙げられる。

Riで表わされる複素環盤としては例えばピリ ジル器、イミダゾリル器、チアゾリル器等が挙げ られる。

R: で表わされるアシル番としては例えばアセチル番、ペンソイル番等が挙げられる。

R: で表わされる有機炭化水素基としては例えばピシクロ[2,2,1] ヘプチル基等が単げられる。

R: で表わされるアルキルスルホニル語としては例えばドデシルスルホニル語、ヘキサデシルスルホニル語、ヘキサデシルスルホニル語等が挙げられ、アリールスルホニル語をが挙げられるでは例えばフェニルスルホニル語等が挙げら

Riで表わされるこれらの各番はさらに関換益

を有するものも含み、例えばアルキル器の置換器 としては、ヒドロキシ基、アルコキシ%、アリー ・ ルユ、アシルアミノ基、スルホンテミド基、アリ ールオキシ書、アルキルチオ碁、カルパモイル碁、 スルファモイル番、アルキルスルホニル基、アリ ールスルホニル基、ニトロ基、シアノ基、ハロゲ ン菓子、カルボキシル基、アミノ基、アリールア ミノ苺、アルキルアミノ基、アルコキシカルボニ ル益、アシル基、アシルオキシ基等が挙げられ、 アルキル基以外のR」で表わされる基の配換基と しては上記の置換基及びアルキル基が挙げられる。

一般式【I】において、R2 で表わされるペン ゼン環に置換可能な基は、代表的なものとしてハ ロゲン原子、アルキル基、アリール基、アルコキ シ昌、アリールオキシ昌、アルキルチオ昌、アリ ールチオ薯、アシル基、アルコキシカルボニル器、 カルパモイル基(例えばアルキルカルパモイル基、 アリールカルパモイル基等)、スルファモイル基 (例えばアルキルスルファモイル基、アリールス

Rıとして好ましいものはアルキル基である。

ことができるが、好ましくはパラ位である。

以下に一般式〔Ⅰ〕で表わされる化合物である 本発明のマゼンタ色素画像安定化剤の代表例を示 すが、これらに展定されるものではない。



ルファモイル基等)、アミノ基(重換アミノ基を 合む)、アルキルスルホニル基、アリールスルホ ニル名、ニトロ基、シアノ基、カルボキシルは等 が挙げられるが、これらのうちR2 として好まし いものはハロゲン原子、アルキル等、アルコキシ 基、アルキルチオ基、カルパモイル基、スルファ モイル基である。Roで表わされる基はさらに理 換器を有していてもよい。

■ は 0 ~ 4 の養養を表わすが、好ましくは 0 ~ 2である。 B が2以上のとき、R2 は周ーであっ ても異なってもよく、R2 周志でほを形成しても よい。またR2は一〇R1と結合して頃を形成し てもよい.

また、一般式[I]のR3で示される路におけ るR₅ 、R₆ 、R₇ 、R₈ 、R₉ で表わされるア ルキル基、アリール基および視覚器はR」におい て述べたアルキル基、アリール基および復選基と 肉質である。

$$R_3$$
 - OR: は N - に対して任意の位置にある

R - 2

B - 5

连续自

ンダー中に界面活性剤を用いて乳化分散した後、 目的とする競水性コロイド層中に最加すればよい。

以下、本発明のマゼンタ色素面色安定化剤に併用して好ましいフェノール系化合物およびフェニルエーテル系化合物の具体例を示す。

一般式 [I] で表わされる本発用のマゼンタ色素面像安定化剤は特公路 6.1-31862 月明期沿に記載されている方法で含成できる。

本発明のマゼンタ色素菌像安定化剤の使用品は、本発明のマゼンタカプラーに対して5~ 300モル%が好ましく、より好ましくは10~ 200モル%である。

本見明のマゼンタカプラーと本見明のマゼンタ 色素画型安定化解は同一層中で用いられるのが好ましいが、数カプラーが存在する層に原接する層中に禁災宅化剤を用いてもよい。

本発明のマゼンタカプラー、本発明のマゼンタカプラー、本発明のマゼンタカプラー、本発明のマゼンタカプラー、本発明のマゼンタ 法、ラテックス分散法、水中油海型乳化分散法、水中油海型乳化分割型加速 できる。例えば水中油海型乳化分散法は、マゼンタカプラー等の強水性蒸加物を通常、混点的 150℃以上の高沸点有概溶媒に、受災になるに、では水溶性の環水性バイ

PH - 1

PH - 3

PH - 4

PH - 7

PH - 8

PH - 13

PH - 14

PH - 15

PH - 16

PH - 9

PH - 10

PH - 11

PH - 12

PH - 17

PH - 18

場除白

このフェノール系化合物もしくはフェニルエーテル系化合物を併用する場合は、本発明のマゼンタ色素面及安定化剤に対して 200モル%以下が好ましく、より好ましくは 140モル%以下の量で使用することである。

通風の前記フェノール系化合物及びフェニルエーテル系化合物を前記本発明のマゼンタ色素画像 安定化剤と併用した場合は、併用による相関効果 が認められる場合もある。

本発明のハロゲン化銀写真感光材料は、例えばカラーのネガ及びポジフィルム、ならびにカラー 印画紙などに適用することができるが、とりわけ 直接鑑賞用に供されるカラー印画紙に適用した場合に本発明の効果が有効に発揮される。

このカラー印画紙をはじめとする本発明のハロゲン化磁写真感光材料は、単色用のものでも多色用のものでも良い。多色用ハロゲン化磁写真感光材料の場合には、減色独色再現を行うために、通常は写真用カプラーとして、マゼンタ、イエロー、及びシアンの各カプラーを含有するハロゲン化磁

.272号、周 2.474.293号、周 2.521.908号、周 2.895.826号、周 3.034.892号、周 3.311.476号、周 3.458.315号、周 3.476.563号、周 3.583.971号、周 3.591.383号、周 3.767.411号、周 4.004.929号、西致特許出版(OLS) 2.414.830号、周 2.454.329号、特別昭48-59838号、周51-26034号、周 48-5055号、周 51-146828号、周 52-69624号、周 52-90932号などに記載のものである。

本発明のハロゲン化維写真感光材料に用いられるハロゲン化維乳剤(以下本発明のハロゲン化維乳剤(以下本発明のハロゲン化維 乳剤という。)には、ハロゲン化維として臭化組、 沃臭化粧、沃堪化粧、塩臭化糖、及び塩化糖等の 通常のハロゲン化塩乳剤に使用される任意のもの を用いることが出来る。

本発明のハロゲン化量乳剤は、硫黄増感法、セ レン増感法、速元増感法、黄金属増感法などによ り化学増感される。

本見消のハロゲン化量乳剤は、写真無界において、増感色素として知られている色素を用いて、 所図の波長域に光学的に増感できる。 乳剤度ならびに非感光性層が支持体上に適宜の機 数及び超順で領層した構造を有しているが、 次辺 数及び超順は環点性能、使用目的によって適宜変 更しても良い。

イエローカプラーとしては、ベンゾイルアセトアニリド系及びピパロイルアセトアニリド系及びピパロイルアセトアニリド系化合物などを用いることができる。その具体例は米国特許 2.875.057号、周 3.265.506号、周 3.408.194号、周 3.551.155号、周 3.582.322号、周 3.725.072号、周 3.891.445号、西独特許 1.547.868号、西独出最公開 2.219.917号、周 2.261.361号、周 2.414.006号、英国特許 1.425.020号、特公昭51-10783号、将周昭47-26133号、周 48-73147号、周 51-102636号、周 50-6341号、同 50-123342号、周 51-102636号、周 50-6341号、同 50-87650号、周 50-130442号、周 51-21827号、周 50-87650号、周 52-82424号、周 52-115219号などに記載されたものである。

シアンカプラーとしては、フェノール系化合物、 ナフトール系化合物などを用いることができる。 その具体例は、米国特許 2,369,929号、両 2,434

本発明のハロゲン化態写真想洗付料には、色カプリ防止剤、硬膜剤、可塑剤、ポリマーラテックス、常外糖吸収剤、ホルマリンスカベンジャー、 媒染剤、現像促進剤、現像運延剤、蛍光増白剤、 マット剤、清剤、帯電防止剤、非面活性剤等を任 意に用いることができる。

本発明のハロゲン化銀写真感光材料は、そののカラー現像処理を行うことにより画像を形成することができる。

[発明の異体的効果]

本発明のマゼンタカプラーとマゼンタ色栄養を 安定化剤を含有するハロゲン化雄写英感光材料に よれば、従来、特に光、熱、湿度に対し窒率度が 小さいマゼンタ色素菌像の整牢性を向上させ、具 体的には、光に対する 強色、光、熱、温度に対 する未発色部のY-スティンの発生が良好に防止 されるものである。



[発明の具体的実施例]

以下実施例を示して本発明を具体的に説明するが、本発明の実施の理様がこれにより最定される ものではない。

支施例 1

ボリエチレンで両面ラミネートされた感支持体上に、ゼラチン(15.0mg/100c㎡)、下記に示すマゼンタカプラー(1)(6.0mg/100c㎡)を2。5ージーでEFTCーオクチルハイドロキノン(0.8mg /100c㎡)と共にジプチルフタレート(5.0mg/100c㎡)に溶解し乳化分散した後、塩臭化糖乳剤(臭化銀80モル%、塗布銀量 3.8mg/100c㎡)と混合し速布、乾燥して試料1を排た。

上記試料 1 にマゼンタ色素面色安定化剤として、比較化合物 - 1 をマゼンタカプラーと等モル最加した試料 2 を得た。

上記試料1に本発明のマゼンタ画像安定化剤B-1をカプラーと等モル版加して試料3を得た。 上記試料1のマゼンタカプラーを本発明のマゼ

ンタカプラー例示N0.9、20、46(途布組

量 2.3mg/100cm) に、それぞれ代えた以外は周様にして試料No. 4、7、10を得た。

上記試料4、7、10において、それぞれ前記マゼンタ色素確保安定化剤として比较化合物-1をカプラーと等モル最加してそれぞれ試料5、8、11を得、さらに比較化合物-1に代えて、本発明のマゼンタ補偿安定化剤B-1をカプラーと等モル最加してそれぞれ試料6、9、12を得た。

比较化合物(1)



上記で得た試料を常法に従って光学楔を通して 露光後、次の工程で処理を行った。

(Ø	理	I	8]			丒	理	7	度				纫	理	時			
発	8	焽	9						3	3	C				3	Ħ	3	0	ø	
Ħ	A	定	世						3	3	C				1	分	3	0	Ð	
水			洗						3	3	C				3	Я				
铊			2				5	0	~	8	0	T			2	分				
各	Ø	理	液	Ø	成	分	U	¤	ፑ	ŋ	温	ゥ	で	あ	ð					

[発色現像被]	
ペンジルアルコール	1212
ジェチレングリコール	1012
炭 酸 カリ ウ ム	25. g
臭化ナトリウム	0.6 g
無水亜硫酸ナトリウム	2.0 g
ヒドロキシルアミン硫酸塩	2.5 g
N - エチル - N - B - メタンスル	ホン
アミドエチルー3ーメチルー4ー	
アミノアニリン貧農塩	4.5 g
水を加えて12とし、Na OHに	より pH 10.
に 題 物 。	

[潭白定替波]

チ	才	Ħ		7	ン	ŧ	=	ゥ	4						1	2 0	g		
×	9	1	₫		H	ナ	۲	ŋ	ゥ	4						1 5	9		
無	水	亞			t	۲	IJ	ゥ	4							3	Ų		
Ε	D	T	Α	類	2	Ħ	7	ン	ŧ	= 5	7	塩			6	5 5	g		
水	を	加	t	τ	1	L	٤	L		p ł	1 &	•	. 7~	. 6	. 8 (ĸ	Ŗ	±	
£	æ	で	虹	4	ŧ	n	Æ	Ħ	Ħ	1 -	- 1	0	ج 1	Æ	: 2†	(/ Λ	丙	

上記で処理された試料1~10を確度計(小西 六写真工業株式会社製KD-7R型)を用いて遺 度を以下の条件で制定した。

上記各処理演試料をキセノンフェードメーターに14日間照射し、色素通像の耐光性と未発色部のYーステインを調べる一方、各試料を60℃、80%RHの高温、高温の容器気下に14日間放践し、色素画像の耐湿性と未発色部のYースティンを調べた、俳られた結果を第1 表に示す。

但し、色素蓄像の耐光性、耐湿性の各項目の評価は以下の通りである。

[残存率]

初書度 1.0に対する耐光、耐湿試験後の色素残 ・ 留パーセント。 [YS]

耐光、耐湿試験後のY-ステインの環度から、 耐光、耐湿試験的のY-ステインの環度を差し引いた値。

第 1 表、

		色素基础	耐力	t 1 <u>4</u>	61 5	性
2015年	カプラー	安定化期	現存率	YS	残存率	YS
1(比 役)	比較カプラー	-	35%	0.60	88%	0.53
	(1)					
2(比 包)	比较カプラー	比较化合物	37	0.59	89	0.56
1	(1)	-1		İ		
3 (比 校)	比較カアラー	8-1	ш	0.55	94	0.51
	(1)	ļ	İ	1		
4 (比 収)	9	i -	22	0.06	190	0.07
5 (比 収)	9	比較化合物	50	0.11	102	0.08
	1	-1	Ì	l	ł	
6 (本発明)	9	B-1	75	0.05	101	0.06
7(比较)	20	! -	30	0.06	102	0.06
8(比较)	20	比较化合物	69	0.08	100	0.07
Ī		- 1	1	l	l	1
9 (本見明)	20	B-1	78	0.05	98	0.06
10 (比 级)	46	-	15	0.08	100	0.09
11 (比 校)	46	比较化合物	53	0.11	97	0.10
	Į.	- 1	1	1	1	1
12 (本発明)	46	B-1_	70	0.06	101	0.08

一方、本発明のカプラーと色素重量安定化剤を用いて作製された試料6。9。12では、光、熱、溶成に対する耐性試験で色素重量の褪色が小さく、また未発色部のYーステインもほとんど発生しないことがわかる。これは従来の4当最望の3ーアニリノー5ーピラゾロン型カプラーと比較または本見明の色素適強安定化剤とのいずれの組み合わせ(試料2、3)でも出来なかったことである。

变施例 2

カプラーとマゼンタ色素画像安定化剤を第2弦に示す組み合わせで、実施例1と全く同じように適布し、試料13~28を作製した。試料13~28を実施例1に記載された方法で処理した。更にこれらの試料を実施例1と同様に耐光性試験を施して第2表に示す結果を得た。

比較カプラー(2)

白条証以

類 2 衰

異なる	カプラー	10000		
*****	777	色素重型		E E
 		安定化期	既存率	YS
13(比 股)	比較カプラー	B - 1	48%	0.54
	(2)			
14 (比較)	比較カアラー	B - 28	46%	0.52
	(2)			
15 (比較)	比較カプラー	PH - 8	60%	0.55
	(2)		30,2	
16 (比 12).	比較カプラー	PH-10	61%	0.61
	(2)		4.73	0.01
17 (比 数)	18	PH- 8	54%	0.13
18 (比 股)	18	PH-10	56%	0.13
19 (11 (2)	29	PH - 8		
			62%	0.16
20 (比 校)	29	PH-10	63%	0.15
21(本発明)	18	B - 13	72%	0.06
22(本竞明)	18	B-1	76%	0.06
23(本発明)	29	8-1	75%	0.05
24(本発明)	29	B - 20	74%	0.05
25 (本発明)	29	B - 28	69%	0.07
26(本発明)	29	B - 1	81%	0.08
		PH-8		
27(本発明)	29	B - 1	83%	0.10
		PH-10		, ,
28 (本発明)	29	B-1	83%	0. 10
		PH-13	0370	V. 10
<u></u>		<u> </u>		

実施例3

ポリエチレンで両面ラミネートした様支持体上に、下記の各層を支持体制から耐次建設し、多色用ハロゲン化設写賞鑑光材料を作成し、試料29を得た。

第1層:青垣性ハロゲン化組乳剤器

イエローカアラーとしてαーピパロイルーαー(2.4 - ジオキソー1 - ペンジルイミダソリジン - 3 - イル) - 2 - クロロー5 - 【アー(2.4 - ジー 【- アミルフェノキシ】 プチルアミド】アセトアニリドを 6.8mg/100c㎡、 胃感性塩臭化塩乳剤(臭化塩85 モル%含有)を銀に換解して3.2mg/100c㎡、ジープチルフタレートを 3.5mg/100c㎡、及びゼラチンを13.5mg/100c㎡の憧布付品となるように強致した。

第2層:中間層

2.5-ジーtーオクチルハイドロキノンを
0.5mg/100cg、ジープチルフタレートを 0.5mg/100cg 及びゼラチンを 9.0mg/100cg となる様に連設した。

तमाना ६३-४३५१७ (१४)

また、本発明のカプラーに本発明の色素面像安定化剤及び従来の色素面像安定化剤を併用した場合(試料 - 26、27、28)では、耐光試験での Y - スティンは若干増加するが残存率においては併用よる相乗効果が明白らかに置められる。

第3層:緑感性ハロゲン化提乳前層

前記マゼンタカプラー例示No. 25を 3.5mg / 100cm 、 提感性塩臭化銀乳剤(臭化螺80モル% 含有)を軽に換算して 2.5mg / 100cm 、 ジプチルフタレートを 3.0mg / 100cm 、 及びゼラチンを 12.0mg / 100cm となるほに連致した。

第4層:中國體

常外接吸収剤の2-(2-ヒドロキシ-3sec - アチルー5- t - アチルフェニル) ペンソトリアゾールを 2.5mg/100cg 、ジープチルフタレートを 3.0mg/100cg 、2.5-ジーt - オクチルハイドロキノンを 0.5mg/100cg 及びゼラチン12.0mg/100cg となる様に塗設した。

第5周:赤感性ハロゲン化組乳剤腫

シアンカアラーとして 2 ー 【αー(2、4 ージー 1ーペンチルフェノキシ) アタンアミド 】 ー 4、6 ージクロロー 5 ーエチルフェノールを 4.2 ag/100cg、未感性塩臭化燥乳剤(臭化漿8 O モル%含有)を選に換算して 3.0 ag/100cg、トリクレジルフォスフェートを 3.5 ag/100cg 及びゼラチ

ンを11.5mg/100cg となる様に建設した。

第6層:中鐵屬

第4番と貸じ。

第7回: 经提局

ゼラチンを 8.0mg/100cm となる様に強致した。 上記試料 2.9 において、第3層に本発明のマゼンタ色素画像安定化剤を第3表に示すような割合で型加し、重層試料 3.0~3.8 を作成し、実施例1と同様に増光し、処理した後、耐光試験(中セノンフェードメータに 2.0 日間照射した)を行った。結果を併せて第3表に示した。



第 3 表

	色素菌素	85 to 62	マゼンタ色素
試料活号	安定化劑	モル%/カプラー	西登耐光规存率
29 (比 较)	_	-	21%
30 (本発明)	B-13	50	48
31 (本発明)	B-13	100	64
32 (本発明)	8-13	150	79
33 (本発明)	8-1	50	54
34(本発明)	B-1	100	68
35(本是明)	B-1	150	84
36 (本発明)	B-20	50	51
37 (本発明)	B - 20	100	66
38 (本発明)	B-20	150	82



この結果から、本発明の色素画像を定化剤は、本発明のマゼンタカプラーの色素画像を定化化に有効であり、その結果は抵加量を増す程大きらになる。さらに、本発明の試料ではマゼンタ色素の健色が低めて小さく、全体のカラーをでカラーバランのイエロー、シアンのカプラーとでカラーバランスが良く、色再現性の極めて良好なものであることがわかる。

また、試料34における本発明の色素面色安定

用B-1を、B-3、B-10、B-17、B19、B-21、B-24、B-32、B-34、B-36、B-37にそれぞれ置きかえて両様に

試験した結果、いずれの試料もマゼンタ色素の確

色が極めて小さく全体のカラー写真材料としての
カラーパランスが良く、色再現性が良好であり、
本発明の色素面确安定剤が有効に作用していることがわかった。

特許出願人 小西六写真工鬼姓式会社 代 理 人 弁理士 市之瀬 宫夫金南原